

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-212426
(43)Date of publication of application : 25. 08. 1989

(51) Int. Cl. H01G 9/04
C23F 1/00
C25F 3/04

(21)Application number : 63-038139 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
(22)Date of filing : 19. 02. 1988 (72)Inventor : KAWAGUCHI TAKAO
SONODA TETSUO
SUZUKI KATSUNORI
SHIMATANI RYOICHI
KITAMURA SATORU
KANZAKI NOBUYOSHI

(54) MANUFACTURE OF ELECTRODE FOIL FOR ALUMINUM ELECTROLYTIC CONDENSER

(57) Abstract:

PURPOSE: To augment the static capacitance while maintaining the mechanical strength of electrode foils by a method wherein exceeding one time of intermediate immersion processing in H2O is performed before and during the second stage etching process.

CONSTITUTION: The first stage etching process is performed as the DC etching process in the water solution containing 0.01W5% of one kind of porous film forming acid comprising 1W15% of hydrochloric acid with 0.01W5% of one kind of porous film forming acid comprising sulfuric acid, oxalic acid, phosphoric acid added thereto and then the second stage etching process is performed as the DC etching process in the water solution containing one kind of neutral salt containing Cl- such as sodium chloride, ammonium chloride, potassium chloride, etc. Before and during the second stage etching process, exceeding one time of intermediate processing to form surface hydrate film chemically on the active aluminum surface by immersion process in H2O at the temperature of 10-50° C is performed. Through these procedures, the surface space can be expanded while maintaining the mechanical strength of electrode foils.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-212426

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)8月25日

H 01 G 9/04
C 23 F 1/00
C 25 F 3/04

3 0 4

7924-5E

A-6793-4K

B-8722-4K 審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑭ 発明の名称 アルミ電解コンデンサ用電極箔の製造方法

⑮ 特 願 昭63-38139

⑯ 出 願 昭63(1988)2月19日

⑰ 発 明 者	川 口	隆 雄	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	園 田	哲 夫	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	鈴 木	克 典	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	島 谷	涼 一	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	北 村	悟	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	神 崎	信 義	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 出 願 人	松下電器産業株式会社		大阪府門真市大字門真1006番地	
⑰ 代 理 人	弁理士 中尾 敏男		外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

アルミ電解コンデンサ用電極箔の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) エッチングを第1段、第2段の2段階に分けて行なうエッチング方法において、第2段エッチングの前および中間に、H₂Oによる浸漬処理を行なうことによりアルミニウム表面上に表面水和皮膜を化学的に形成する中間処理を少なくとも1回以上行なうことを特徴とするアルミ電解コンデンサ用電極箔の製造方法。

(2) 第1段エッチングは、塩酸2～15%と硫酸、硝酸、リン酸からなる多孔質皮膜生成酸のうち少なくとも1種を0.01～5%含む水溶液中で直流エッチングを行なうことを特徴とする請求項1記載のアルミ電解コンデンサ用電極箔の製造方法。

(3) 中間処理は、温度10～50℃のH₂Oで浸漬処理を行なうことを特徴とする請求項1記載のアルミ電解コンデンサ用電極箔の製造方法。

(4) 第2段エッチングは、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、塩化カリウム等のCl⁻を含む中性塩のうち、少なくとも1種0.1～10%を含む水溶液中で直流エッチングを行なうことを特徴とする請求項1記載のアルミ電解コンデンサ用電極箔の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はアルミ電解コンデンサ用電極箔の製造方法に関するものである。

従来の技術

アルミ電解コンデンサ用電極箔(以下電極箔という)は、コンデンサの小形化、低価格化を図る為にアルミニウム箔を電気化学的あるいは化学的にエッチングして表面積を拡大したものが使用されている。この表面積を拡大するために種々のエッチング方法が研究されており、従来よりこの目的のため、エッチングを2段に分割することが行なわれてきた。すなわち第1段エッチングで塩酸に多孔質皮膜生成酸を加えた水溶液を用いてエッ

特開平1-212426(2)

エッチングビットを発生させ、続いて第2段エッチング液を含む中性塩水溶液を用いてエッチングビットを成長させることにより表面積拡大を図ってきた。

発明が解決しようとする課題

従来の方法では、エッチングによる表面積拡大効果とアルミ溶解減量との関係に問題点があった。すなわち、エッチングの進行によりアルミ溶解減量を増加させてもエッチングビットが成長しないばかりか、表面溶解が進行して表面積が比例的に拡大されず、静電容量の増大に寄与しないだけでなく、電極箔の機械的強度も損われてしまう欠点があった。それゆえ電極箔としてはアルミ電解コンデンサの小形化、低コスト化を進める上で表面積拡大効果が不足し、問題となっていた。

本発明は上記の問題点を解決するもので、電極箔の機械的強度を保持しながら表面積拡大できるアルミ電解コンデンサ用電極箔の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

る。

(第1段エッチング)

エッチングビットを高密度かつ均一に生成させるために適度な塩酸濃度と多孔質皮膜を生成し得る酸の適当な添加が必要である。塩酸濃度は2%未満であるとエッチング効果が小さく、15%を超えると表面の全面溶解が起こる。従って2~15%の範囲で、特に好適なのは3~8%である。多孔質皮膜を生成し得る酸の添加量は硫酸、硝酸、リン酸のいずれの場合も0.01%未満であると多孔質皮膜の生成が不充分であり、5%を超えると皮膜形成反応が強くなり、発生したエッチングビットの長さ方向への成長が抑制されてしまう。従って0.01~5%の範囲内で特に好適なのは0.05~1%である。この様な好適範囲内では、高密度かつ均一な孔を持つ多孔質皮膜がアルミ表面に生成し、その孔の部分で Cl^- が侵食してエッチングビットが形成されるが、一方エッチングビット以外の部分は皮膜でおおわれているから表面溶解が抑制され、結果的に高密度かつ均一なエッチング

この目的を達成するために本発明では、エッチングを第1段、第2段の2段階に分けて行なうエッチング方法において、第1段エッチングを塩酸2~15%と硫酸、硝酸、リン酸からなる多孔質皮膜生成酸のうち少なくとも1種を0.01~5%含む水溶液中で直流エッチングを行なった後、第2段エッチングを塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、塩化カリウム等の Cl^- を含む中性塩のうち少なくとも1種0.1~10%を含む水溶液中で直流エッチングを行ない、この第2段エッチングの前および中間において温度10~50℃の H_2O で浸漬処理を行なうことにより、活性なアルミニウム表面に表面水和皮膜を化学的に形成する中間処理を少なくとも1回以上行なうものである。

作用

本発明によれば、エッチングの進行により表面溶解と機械的強度を損失させることなくエッチングビットを成長させ、アルミ溶解減量と比例的に表面積を拡大することができる。

以下に各エッチング工程の作用について説明す

ビットが生成される。エッチング液温も重要な影響を及ぼし、50℃未満ではエッチング効果が小さく、100℃を超えると表面の全面溶解が起こる。従って50~100℃の範囲内で、特に好適なのは70~90℃である。また電流密度は3 A/dm²未満ではエッチング効果が小さく、70 A/dm²を超えると表面の全面溶解が起こる。従って3~70 A/dm²の範囲内で、特に10~40 A/dm²が好ましい。

(中間処理)

本発明では第1段エッチングの後の第2段エッチングの前あるいは中間において中間処理を行なう。この処理は第1段エッチングで新しいエッチングビットの発生により表面積拡大がアルミ溶解減量に比例的に行なわれてきたものを受け継いで、第2段エッチングにおいても表面積拡大をアルミ溶解減量とともに飽和させることなく、更に比例して増加させるため、第2段エッチングで、エッチングが集中してエッチングビットが必要以上に大きくなりすぎたり、隣接するエッチングビット

特開平1-212426(3)

を破壊したり、あるいは表面溶解が起きないようにする作用をもつ。すなわち第2段エッチングにおいても新しくエッチングピットを均一に発生させ成長できるように本発明では、エッチングの中間においてアルミニウム表面に化学的に表面水和皮膜を形成させ、その表面水和皮膜により、すでに形成されたエッチングピットを保護しつつ、再度エッチングを行なうことにより新たにエッチングピットを形成し、表面積を拡大するものである。この為アルミニウム表面上へ表面水和皮膜を形成し得る H_2O で浸漬処理を本発明では行なう。その温度は $10^{\circ}C$ 未満では反応が弱くて表面酸化皮膜形成効果が小さく、 $50^{\circ}C$ を越えると反応が強すぎて表面水和皮膜が形成されすぎて、エッチングした時エッチングピットの発生が少なくて集中しやすくなってしまふ。従って $10\sim 50^{\circ}C$ の範囲内で、特に好適なのは $20\sim 30^{\circ}C$ である。

また浸漬処理時間は、30秒以下では表面水和皮膜の形成効果が小さく、1800秒を越えると表面水和皮膜が形成されすぎて、エッチングピット

$\sim 10\%$ の範囲内で、特に好適なのは $1\sim 3\%$ である。このような好適範囲内では表面溶解をほとんど起こすことなくエッチングピットを新たに発生させることができ、同時に第1段エッチングで生成したエッチングピットを成長させることが可能である。第2段エッチングでは、第1段エッチング同様液温は $50\sim 100^{\circ}C$ の範囲内で特に好適なのは $70\sim 90^{\circ}C$ であり、電流密度は $3\sim 70 A/dm^2$ の範囲内で、特に好適なのは $4\sim 20 A/dm^2$ である。

この発明のエッチングによれば、アルミ溶解減量に比例して、高密度で適度なエッチングピット径を有した均一なエッチングピットを生成させた表面積拡大効果の非常に大きいアルミ電解コンデンサ用電極箔の製造が可能である。

実施例

以下本発明の実施例を比較例とともに示す。なお試料として、純度99.99%厚さ $100\mu m$ の高純度焼鈍アルミニウムを用いた。

<比較例>

ト発生効果が小さくなる。従って $30\sim 1800$ 秒の範囲内で、特に好適なのは $180\sim 600$ 秒である。

ここで本発明による中間処理は第2段エッチングの前あるいは中間において何回も実施することが可能であり、処理を繰り返して実施することにより処理回数に比例して表面積拡大効果は増大する。また処理液が H_2O で汎用性があり、処理温度も室温で処理できることが特長である。

(第2段エッチング)

第2段エッチングは第1段エッチングの後を受けて、中間処理と組み合わせて表面溶解を抑制しながら、更にエッチングピットを発生させ、同時に第1段エッチングで生成されたエッチングピットを成長させるために塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、塩化カリウム等の Cl^- を含む中性塩の水溶液中でのエッチングが必要である。これらいずれの中性塩の水溶液の場合でも、その濃度が 0.1% 未満ではエッチング効果が小さく、 10% を越えると表面の全面溶解が起こる。従って 0.1

第1段エッチングを塩酸7%硫酸を 0.1% 添加した液温 $80^{\circ}C$ の水溶液で電流密度 $20/dm^2$ の直流を90秒印加して行なった後、第2段エッチングを塩化ナトリウム5%、液温 $80^{\circ}C$ の水溶液で電流密度 $10/dm^2$ の直流を320秒印加して行なった。

<実施例>

第1段エッチングを比較例と同様に行なった後、 $25^{\circ}C$ の H_2O に300秒間浸漬処理を行ない、更に第2段エッチングを比較例と同様に行なう。

上記2例のエッチング箔を硝酸水溶液中で370V化成した後、各試料について静電容量と折曲げ強度(1.0R、200g荷重、折曲げ角 90° により1往復で1回とする)を測定した結果を第1表に示す。

第1表

試料	特性	静電容量	折曲げ強度
比較例		$0.80\mu F/cm^2$	20回
実施例		0.88	20回

特開平1-212426(4)

発明の効果

以上のように本発明によれば、機械的強度を保持しながら静電容量の大きなアルミ電解コンデンサ用電極箔を得ることができる。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名